

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁶ : C07F 17/00 // C08F 10/00</p>		<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/05152</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. Februar 1999 (04.02.99)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04629</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 23. Juli 1998 (23.07.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 32 362.6 28. Juli 1997 (28.07.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): TARGOR GMBH [DE/DE]; Rheinstrasse 4G, D-55116 Mainz (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): WINTER, Andreas [DE/DE]; Taunusblick 10, D-61479 Glashütten (DE). BINGEL, Carsten [DE/DE]; Elsa-Brandström-Strasse 13-15, D-65830 Kriftel (DE). FRAAIJE, Volker [DE/DE]; Rüsterstrasse 15, D-60325 Frankfurt (DE). KUEBER, Frank [DE/DE]; Bleibiskopfstrasse 10, D-61440 Oberursel (DE).</p> <p>(74) Anwalt: STARK, Vera; BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>		<p>(81) Bestimmungsstaaten: BR, CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Titel: METHOD FOR PRODUCING METALLOCENES</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON METALLOCENEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a method for producing rac/meso metallocenes, the rac/meso metallocenes themselves, and their use in the production of polyolefins.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von rac/meso-Metallocenen, die rac/meso-Metallocene selbst sowie die Verwendung von rac/meso-Metallocenen zur Herstellung von Polyolefinen.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
ER	Estland						

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung von Metallocenen

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von rac/meso-Metallocenen, die rac/meso-Metallocene selbst sowie die Verwendung von rac/meso-Metallocenen zur Herstellung von Polyolefinen.

10

Racemische Metallocene mit aromatischen, teilhydrierten oder hydrierten π -Liganden sind als Katalysatorvorstufen für die Polymerisation von Olefinen beschrieben, beispielsweise in J. Organomet. Chem. 497 (1995) 181, Angew. Chem. 104 (1992) 1373, EPA 0 344

15

887, J. Mol. Catal. A. Chem. 102 (1995) 59, J. Am. Chem. Soc. 118 (1996) 2105, Macromolecules 27 (1994) 4477, Macromolecules 29 (1996) 2331 EPA 0 185 918, EPA 0 537 686, EP 0 485 820 oder EP 0 485 821.

20

Bei der Synthese von Metallocenen mit aromatischen π -Liganden, beispielsweise Indenylliganden, wird aufwendig die Isolierung des rac-Metallocens angestrebt, da nur mit dieser Form stereospezifisch beispielsweise isotaktisches Polypropylen hergestellt werden kann. Die meso-Form des Metallocens wird dabei abgetrennt.

25

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, eine effiziente, schnelle, kostengünstige und ausbeuteoptimierte direkte Synthese von Metallocenen bereitzustellen, mit denen hochisotaktische Polyolefine kostengünstig hergestellt werden können.

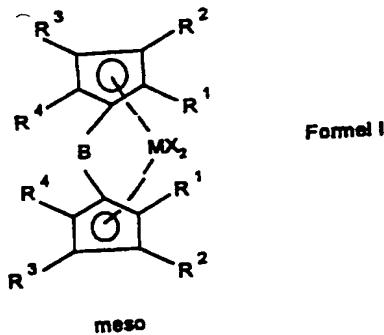
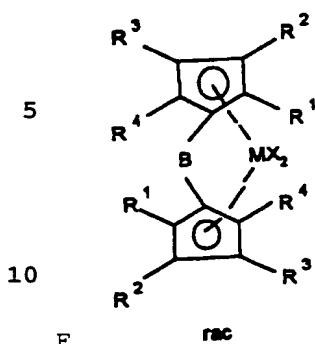
30

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung wird durch ein Verfahren zur direkten Herstellung von rac/meso-Metallocenen gelöst. Die erfindungsgemäß hergestellten rac/meso-Metallocene können überraschenderweise direkt als Katalysatorkomponente zur Olefinpolymerisation eingesetzt werden, ohne daß eine zusätzliche, kostenintensive und ausbeutemindernde Isolierung der rac-Form notwendig ist.

Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung eines rac/meso-Metallocens der Formel I mit einem rac/meso-Verhältnis von >20:1 bis <200:1 gefunden,

45

2



wobei

15

M ein Metall der Gruppen IIIb, IVb, Vb oder VIb des Periodensystems der Elemente bedeutet und bevorzugt ein Metall der Gruppe IVb wie Ti, Zr oder Hf, besonders bevorzugt Zr und Hf bedeutet,

20 die Reste X gleich oder verschieden sind, bevorzugt gleich, und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl-, C₁-C₁₀-Alkoxy-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₆-C₂₀-Aryloxy-,

C₂-C₁₀-Alkenyl-, C₇-C₄₀-Arylalkenyl-, C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder

C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine -OH-Gruppe, ein Halogenatom oder

25 ein Pseudohalogen wie Nitril bedeuten, wobei lineares oder verzweigtes C₁-C₁₀-Alkyl und Halogenatome bevorzugt sind und Chlor und Methyl ganz besonders bevorzugt sind,

die Reste R¹ und R² gleich oder verschieden sind, wobei auch Reste

30 mit gleicher Indizierung verschieden sein können, und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl-, C₁-C₁₀-Alkoxy-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₆-C₂₀-Aryloxy-, C₂-C₁₀-Alkenyl-, C₇-C₄₀-Arylalkenyl-, C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine -OH-Gruppe, ein Halogenatom oder ein Pseudohalogen

35 wie Nitril, oder einen NR₂-, SR₃-, OSiR₃- oder SiR₃- oder PR₂-Rest mit R⁵ in der Bedeutung von X bedeuten, wobei bevorzugt die Reste R² gleich sind und ein Wasserstoffatom bedeuten und die Reste R¹ gleich sind und Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes C₁-C₁₀-Alkyl bedeuten,

40

die Reste R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind, wobei auch Reste mit gleicher Indizierung verschieden sein können, und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl-, C₁-C₁₀-Alkoxy-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₆-C₂₀-Aryloxy-, C₂-C₁₀-Alkenyl-,

45 C₇-C₄₀-Arylalkenyl-, C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine -OH-Gruppe, ein Halogenatom oder ein Pseudohalogen wie Nitril, oder einen NR₂-, SR⁵-, OSiR₃- oder SiR₃- oder

PR⁵₂-Rest mit R⁵ in der Bedeutung von X bedeuten, oder die Reste R³ und R⁴ zusammen eine unsubstituierte Butadienyl-Gruppe darstellen, wobei besonders bevorzugt die Reste R³ und R⁴ Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C₁-C₁₀-Alkyl bedeuten, oder 5 zusammen eine unsubstituierte Butadienyl-Gruppe darstellen,

B eine Brücke zwischen den Indenylliganden bedeutet, die zum Beispiel ein- bis viergliedrig sein kann, wobei ein- und zweigliedrige Brücken bevorzugt sind, mit dem Vorbehalt, daß die 10 Reste R¹, R², R³ und R⁴ nicht alle gleich sind und daß, wenn R³ und R⁴ zusammen eine unsubstituierte Butadienylgruppe darstellen, R¹ und R² Wasserstoff sind, enthaltend die Schritte:

15 a) Umsetzung einer substituierten Cyclopentadiens der Formel A mit einem Verbrückungsragenz BY₂ zu einer verbrückten Biscyclopentadienylgandsystem,



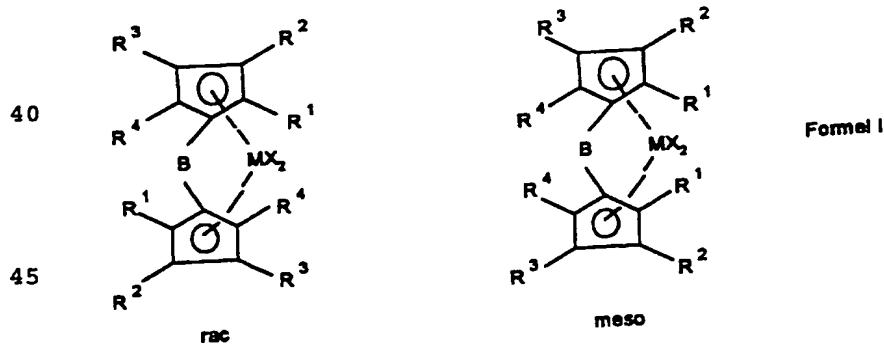
A

25 b) Umsetzung des verbrückten Biscyclopentadienylgandsystems mit einem Metallhalogenid zu einem Metallocen der Formel Ia

c) und optional die Umsetzung eines Metallocens der Formel Ia mit einer metallorganischen Verbindung R³M¹ zu einem Metallocen der Formel Ib

30 wobei alle Schritte in dem gleichen Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch durchgeführt werden.

35 Außerdem betrifft die Erfindung chirale rac/meso-Metallocene der Formel I mit einem rac/meso-Verhältnis von >20:1 bis <200:1



wobei

M ein Metall der Gruppen IIIb, IVb, Vb oder VIb des Periodensystems der Elemente bedeutet und bevorzugt ein Metall der Gruppe IVb wie Ti, Zr oder Hf, besonders bevorzugt Zr und Hf bedeutet,

die Reste X gleich oder verschieden sind, bevorzugt gleich, und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl-, C₁-C₁₀-Alkoxy-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₆-C₂₀-Aryloxy-,
10 C₂-C₁₀-Alkenyl-, C₇-C₄₀-Arylalkenyl-, C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine -OH-Gruppe, ein Halogenatom oder ein Pseudohalogen wie Nitril bedeuten, wobei lineares oder verzweigtes C₁-C₁₀-Alkyl und Halogenatome bevorzugt sind und Chlor und Methyl ganz besonders bevorzugt sind,

15 die Reste R¹ und R² gleich oder verschieden sind, wobei auch Reste mit gleicher Indizierung verschieden sein können, und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl-, C₁-C₁₀-Alkoxy-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₆-C₂₀-Aryloxy-, C₂-C₁₀-Alkenyl-,
20 C₇-C₄₀-Arylalkenyl-, C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine -OH-Gruppe, ein Halogenatom oder ein Pseudohalogen wie Nitril, oder einen NR⁵₂-, SR⁵-, OSiR⁵₃-, SiR⁵₃- oder PR⁵₂-Rest mit R⁵ in der Bedeutung von X bedeuten, wobei bevorzugt die Reste R² gleich sind und ein Wasserstoffatom bedeuten und die Reste R¹ 25 gleich sind und Wasserstoff oder lineares oder verzweigte C₁-C₁₀-Alkyl bedeuten,

die Reste R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind, wobei auch Reste mit gleicher Indizierung verschieden sein können, und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl-, C₁-C₁₀-Alkoxy-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₆-C₂₀-Aryloxy-, C₂-C₁₀-Alkenyl-, C₇-C₄₀-Arylalkenyl-, C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine -OH-Gruppe, ein Halogenatom oder ein Pseudohalogen wie Nitril, oder einen NR⁵₂-, SR⁵-, OSiR⁵₃-, SiR⁵₃- oder PR⁵₂-Rest 35 mit R⁵ in der Bedeutung von X bedeuten, oder die Reste R³ und R⁴ zusammen eine unsubstituierte Butadienyl-Gruppe darstellen, wobei besonders bevorzugt die Reste R³ und R⁴ Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C₁-C₁₀-Alkyl bedeuten, oder zusammen eine unsubstituierte Butadienyl-Gruppe darstellen,

40 B eine Brücke zwischen den Indenylliganden bedeutet, die zum Beispiel ein- bis viergliedrig sein kann, wobei ein- und zweigliedrige Brücken bevorzugt sind, mit dem Vorbehalt, daß die Reste R¹, R², R³ und R⁴ nicht alle gleich sind und daß, wenn R³ 45 und R⁴ zusammen eine unsubstituierte Butadienylgruppe darstellen, R¹ und R² Wasserstoff sind.

Die Erfindung betrifft außerdem einen Katalysator, enthaltend a) mindestens ein chirales rac/meso-Metallocen der Formel I und b) mindestens einen Cokatalysator, ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart dieses Katalysators sowie die 5 Verwendung dieses Katalysators zur Olefinpolymerisation.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird zunächst das Ligandsystem hergestellt und anschließend, ohne das verbrückte Biscyclopentadienylligandsystem zu isolieren, das rac/meso-Metallocen der 10 Formel Ia hergestellt, das weiter zu einem rac/meso-Metallocen der Formel Ib umgesetzt werden kann.

15

20

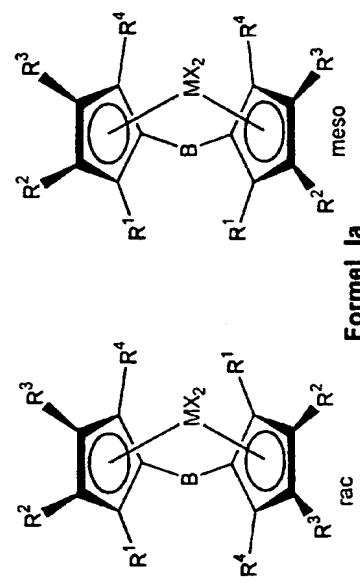
25

30

35

40

45



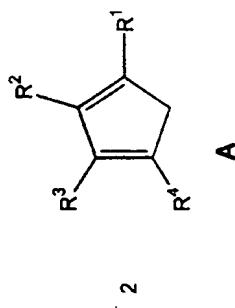
1. 2 eq. Base

2. BY_2

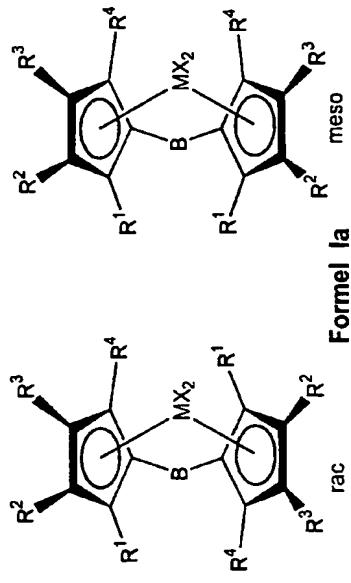
3. 2 eq. Base

4. MX_4

20

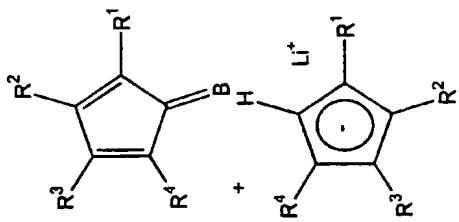


oder

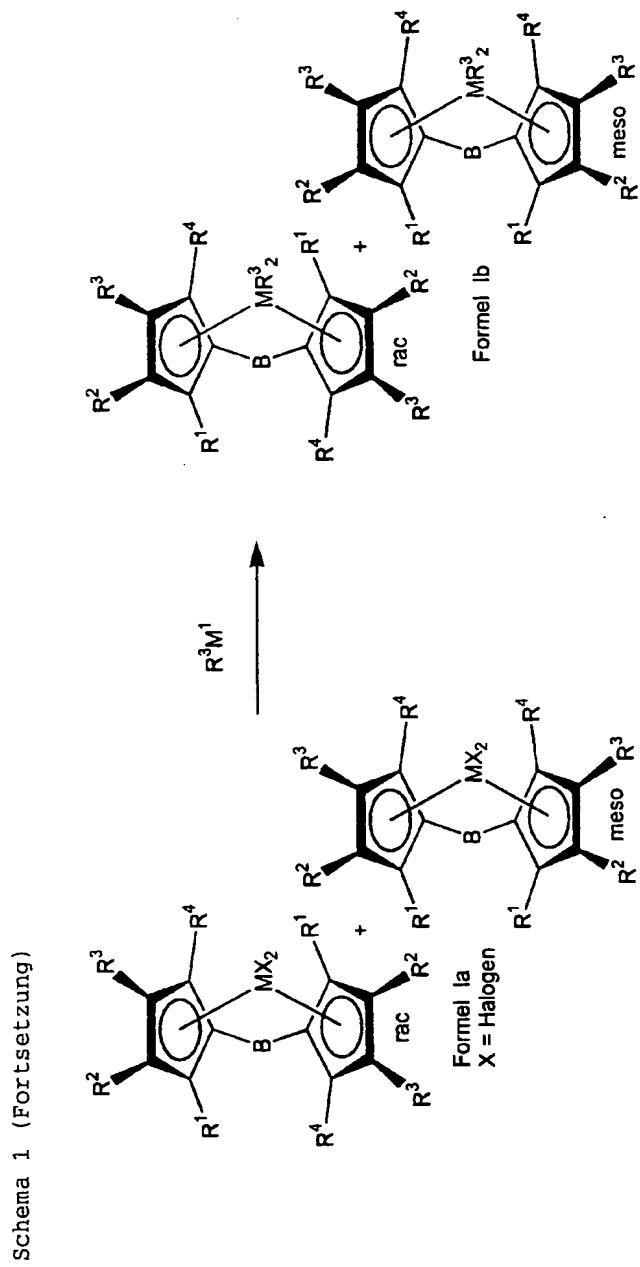


1. 1eq. Base
2. MX_4

$X = \text{Halogen}$



Schema 1



Schema 1 (Fortsetzung)

Wie in Schema 1 illustriert, wird in dem Verfahren aus einem substituierten Cyclopentadien der Formel A, bevorzugt einem alkyl-substituierten Cyclopentadien, nach Deprotonierung mit einer 5 starken Base wie beispielsweise Butyllithium oder Kaliumhydrid in einem geeigneten Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch nach Zuge 10 gabe eines Verbrückungsreagenzes BY₂ ein verbrücktes Biscyclopentadienylligandsystem hergestellt. Dabei ist B wie in Formel I definiert und Y ist eine Abgangsgruppe wie Halogen. Das verbrückte 15 Biscyclopentadienylligandsystem wird nach weiterer Deprotonierung mit einer starken Base wie beispielsweise Butyllithium oder Kaliumhydrid mit einem Metallhalogenid der Gruppe IIIb, IVb, Vb oder VIb des Periodensystems der Elemente, bevorzugt mit den Halogeniden des Titans, Zirkoniums und Hafniums, besonders bevorzugt mit Zirkoniumtetrachlorid oder Hafniumtetrachlorid zum rac/meso-Metallocen der Formel Ia umgesetzt. Die Metallhalogenide können auch als 20 ligandhaltige Komplexe eingesetzt werden wie beispielsweise HfCl₄(THF)₂, ZrCl₄(THF)₂, TiCl₄(THF)₂, TiCl₃(THF)₃, VCl₃(THF)₃ oder ScCl₃(THF)₃.

25 Die Brücke B wird durch Umsetzung des Cyclopentadienyls mit einer Verbindung der Formel BY₂ eingeführt. Bei der Verbindung BY₂ handelt es sich bevorzugt um Verbindungen wie beispielsweise (CH₃)₂SiCl₂, (CH₃)₂C₅H₅SiCl₂, CH₂Br₂, (CH₃)₂CBr₂ oder 1,2-Dibromethan.

30 Zur Einführung einer C₁-Brücke kann alternativ auch das entsprechende Fulven mit einem Äquivalent des metallierten Cyclopentadienyls umgesetzt werden. In diesen Fällen bedeutet B bevorzugt CH₂, C(CH₃)₂, C(CH₃)(C₆H₅) und C(C₆H₅)₂.

35 Geeignete Lösungsmittel für die erfindungsgemäße Eintopfsynthese sind aliphatische oder aromatische Lösungsmittel, wie beispielsweise Hexan oder Toluol oder etherische Lösungsmittel, wie beispielsweise Tetrahydrofuran (THF), Diethylether oder Dimethoxyethan (DME) sowie Lösungsmittelgemische aus oben genannten Lösungsmittelklassen wie Toluol/THF, Toluol/Hexan/THF oder Hexan/Diethylether.

Ein Vorteil dieser Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische besteht darin, daß die Umsetzung der Metallocene der Formel Ia zu 40 Metallocenen der Formel Ib ebenfalls darin durchgeführt werden kann, ohne daß ein Lösungsmittelwechsel erforderlich ist.

Nach der Komplexsynthese kann sich die Isolierung des oben beschriebenen rac/meso-Metallocens der Formel Ia anschließen oder 45 das rac/meso-Metallocen-enthaltende Reaktionsgemisch wird direkt weiter zum rac/meso-Metallocen der Formel Ib umgesetzt.

Zur Isolierung des rac/meso-Metallocens der Formel Ia wird entweder der ausgefallene Komplex zusammen mit dem entstandenen anorganischen Salz abfiltriert oder das rac/meso-Metallocen wird in einer ausreichenden Menge der bei der Komplexsynthese eingesetzten Lösungsmittel, bevorzugt einem aromatischen Lösungsmittel wie z. B. Toluol in Lösung gehalten und von dem entstandenen anorganischen Salz durch Filtration abgetrennt.

Das als Filterkuchen isolierte rac/meso-Metallocen wird gegebenenfalls gewaschen und getrocknet. Das rac/meso-Metallocen kann anschließend von salzartigen Bestandteilen abgetrennt werden.

Das in Lösung vorliegende rac/meso-Metallocen wird gegebenenfalls vom Lösungsmittel befreit und als Feststoff isoliert.

Das rac/meso-Metallocen der Formel Ia wird mit einem rac/meso-15 Verhältnis von >20:1 bis <200:1, bevorzugt von >30:1 bis <100:1, besonders bevorzugt von >35:1 bis <60:1, ganz besonders bevorzugt >40:1 bis <50:1 erhalten.

Das erhaltene rac/meso-Metallocen kann in reiner Form oder als 20 Gemisch mit weiteren Bestandteilen, wie anorganischen Salzen, oder als Lösung erhalten werden und direkt weiter in der Polymerisation als Katalysatorkomponente eingesetzt werden.

Das oben hergestellte reine bzw. mit weiteren Bestandteilen vermischt rac/meso-Metallocen der Formel Ia kann mit einer metall-25 organischen Verbindung R^3M^1 zu einem rac/meso-Metallocen der Formel Ib umgesetzt werden.

In der Verbindung R^3M^1 bedeutet M^1 ein Element der 1. bis 3. Hauptgruppe, bevorzugt Lithium, Magnesium oder Aluminium und R^3 hat die gleiche Bedeutung wie X in Formel I, außer Halogen. Be-30 sonders bevorzugt sind, wenn das rac/meso-Metallocen der Formel Ib isolierbar sein soll, metallorganische Verbindungen, bei denen der Rest R^3 kein aliphatisch gebundenes β -Wasserstoffatom trägt. Beispiele für solche Verbindungen sind Lithiumorganyle wie CH_3Li , $BenzylLi$ und C_6H_5Li , sowie Grignardverbindungen wie CH_3MgCl ,

35 CH_3MgBr , CH_3MgI , $BenzylMgBr$, C_6H_5MgCl und Aluminiumorganyle wie Trimethylaluminium oder Methylaluminoxan.

Die Umsetzung erfolgt in einem gegenüber R^3M^1 inertem Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemisch. Geeignete Lösungsmittel sind aliphatische oder aromatische Lösungsmittel, wie beispielsweise He-40 xan oder Toluol, etherische Lösungsmittel, wie beispielsweise Tetrahydrofuran (THF), Diethylether oder Dimethoxyethan (DME) sowie Lösungsmittelgemische aus oben genannten Lösungsmittelklassen wie beispielsweise Toluol/THF, Toluol/DME, Toluol/Hexan/THF oder He-xan/ Diethylether.

45 Die Substitution der Halogenatome am Übergangsmetall wird bei einer Temperatur von - 100°C bis zum Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels bzw. -gemisches, bevorzugt bei einer Temperatur von

- 78°C bis zum Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels bzw. -gemisches durchgeführt.

Nach erfolgter Umsetzung kann das rac/meso-Metallocen der Formel Ib isoliert werden oder zusammen mit weiteren Bestandteilen direkt weiter als Katalysatorkomponente in der Polymerisation eingesetzt werden.

Rac/meso-Metallocene des Typs silylverbrückte unsubstituierte Bisindenyl-Komplexe des Hafniums oder Zirkoniums werden bevorzugt 10 folgendermaßen hergestellt.

1 Äquivalent Inden wird bei Raumtemperatur bis 50°C in einem Toluol/THF-Gemisch 100:1 bis 1:5, bevorzugt 20:1 bis 2:1 mit einer Lösung von n-Butyllithium (bevorzugt 1 Äquivalent) deprotoniert und anschließend bei -30°C bis Raumtemperatur mit einem halben 15 Äquivalent eines alky und/oder aryl-substituierten Dichlorsilans, wie z. B. Dimethyldichlorsilan, versetzt und 1 bis 5 Stunden bei Raumtemperatur bis 60°C nachgerührt. Anschließend wird mit einem weiteren Äquivalent Butyllithium bei Raumtemperatur bis 50°C deprotoniert, 1 bis 5 Stunden bei Raumtemperatur bis 50°C nachge- 20 röhrt und bei einer Temperatur von -30°C bis 50°C, bevorzugt -10°C bis Raumtemperatur, mit 0.4 bis 1 Äquivalent, bevorzugt 0.45 bis 0.75 Äquivalenten des Tetrachlorids von Zirkonium oder Hafnium umgesetzt und anschließend 1 bis 5 Stunden bei 0°C bis 60°C, bevorzugt bei Raumtemperatur bis 40°C nachgerührt.

25 Das rac/meso-Metallocen Dimethylsilyl-bis-indenyl-hafniumdichlorid wird aus dem oben beschriebenen Reaktionsgemisch bevorzugt durch Toluolextraktion vom Lithiumchlorid abgetrennt und nach weitestgehender Entfernung der Lösungsmittels als Niederschlag isoliert.

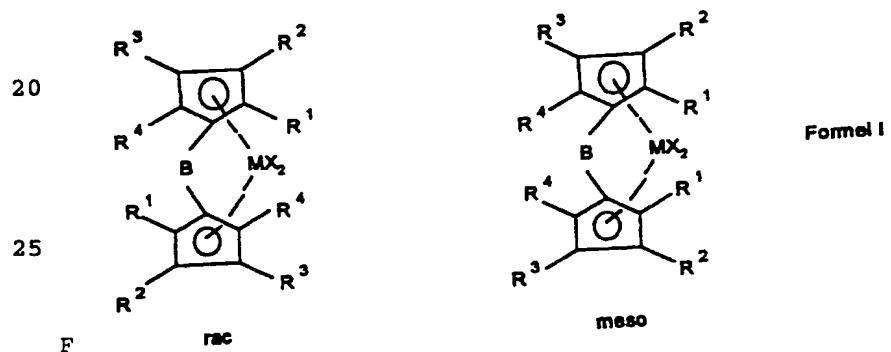
30 Zur Synthese des rac/meso-Metallocens Dimethylsilyl-bis-indenyl-hafniumdimethyl wird rac/meso-Dimethylsilyl-bis-indenyl-hafniumdichlorid, entweder nach Isolierung oder als Rohprodukt, d. h. das Reaktionsgemisch der Eintopfsynthese, mit 2 bis 3 Äquivalenten, bevorzugt 2 bis 2.2 Äquivalenten einer käuflichen Lösung eines Methylgrignards, wie Methylmagnesiumchlorid oder Methylmagnesiumbromid, bei einer Temperatur von 0°C bis 100°C umgesetzt. Rac/meso Dimethylsilyl-bis-indenyl-hafniumdimethyl wird durch Toluolextraktion von anorganischen Nebenprodukten abgetrennt und nach Entfernen des Lösungsmittels als Feststoff isoliert.

40 Das erfindungsgemäße Verfahren hat überraschenderweise viele Vorteile. Die Ligandsynthese und die Komplexsynthese kann im selben Reaktionsgefäß durchgeführt werden und eine anschließende weitere Umsetzung zur Substitution der Halogenatome X am Übergangsmetall 45 M kann im gleichen Reaktionsgefäß in den gleichen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen durchgeführt werden. Für den Fall, daß die rac/meso-Metallocene in reiner Form isoliert werden sol-

len, wird die Extraktion mit in der Synthese verwendeten Lösungsmitteln, d.h. etherischen und aromatischen Lösungsmitteln, wie z. B. THF Benzol, Toluol, Xylool und Anisol in einem Temperaturbereich von 0°C bis 110°C, bevorzugt 40°C bis 90°C durchgeführt. Somit kann auf die üblicherweise verwendeten chlorierten Lösungsmittel, insbesondere Methylenchlorid, zur Extraktion von Metallocenen verzichtet werden.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten rac/meso-Metallocene sind chirale Verbindungen der Formel I in einem rac/meso-Verhältnis von bevorzugt >20:1 bis <200:1, bevorzugt von >30 bis <100, besonders bevorzugt von >35:1 bis <60:1, ganz besonders bevorzugt von >40:1 bis <50:1

15 wobei



30 M ein Metall der Gruppen IIIb, IVb, Vb oder VIb des Periodensystems der Elemente bedeutet und bevorzugt ein Metall der Gruppe IVb wie Ti, Zr oder Hf, besonders bevorzugt Zr und Hf bedeutet,

35 die Reste X gleich oder verschieden sind, bevorzugt gleich, und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl-, C₁-C₁₀-Alkoxy-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₆-C₂₀-Aryloxy-, C₂-C₁₀-Alkenyl-, C₇-C₄₀-Arylalkenyl-, C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine -OH-Gruppe, ein Halogenatom oder ein Pseudo-halogen wie Nitrit bedeuten, wobei lineares oder verzweigtes

40 C₁-C₁₀-Alkyl und Halogenatome bevorzugt sind und Chlor und Methyl ganz besonders bevorzugt sind,

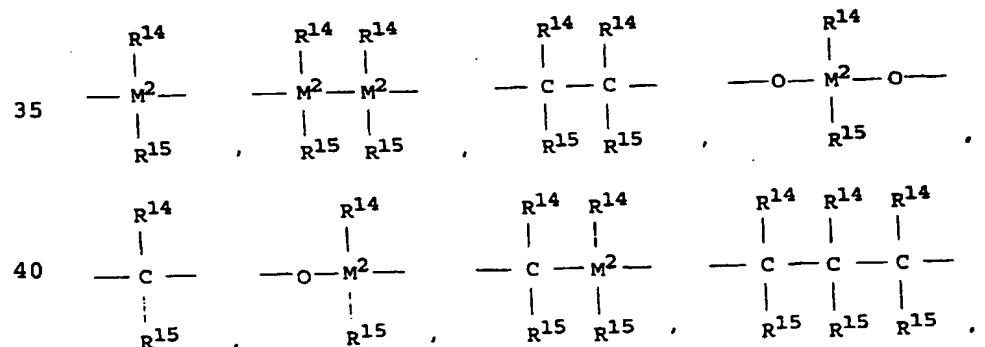
45 die Reste R¹ und R² gleich oder verschieden sind, wobei auch Reste mit gleicher Indizierung verschieden sein können, und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl-, C₁-C₁₀-Alkoxy-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₆-C₂₀-Aryloxy-, C₂-C₁₀-Alkenyl-, C₇-C₄₀-Arylalkenyl-, C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl-

gruppe, eine -OH-Gruppe, ein Halogenatom oder ein Pseudohalogen wie Nitril, oder einen NR^5_2 -, SR^5 -, $OSiR^5_3$ -, SiR^5_3 - oder PR^5_2 -Rest mit R^5 in der Bedeutung von X bedeuten, wobei bevorzugt die Reste R^2 gleich sind und ein Wasserstoffatom bedeuten und die Reste R^1 5 gleich sind und Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes C_1-C_{10} -Alkyl bedeuten,

die Reste R^3 und R^4 gleich oder verschieden sind, wobei auch Reste mit gleicher Indizierung verschieden sein können, und ein Wasser-
10 stoffatom, eine C_1-C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe wie C_1-C_{10} -Alkyl-, C_1-C_{10} -Alkoxy-, C_6-C_{20} -Aryl-, C_6-C_{20} -Aryloxy-, C_2-C_{10} -Alkenyl-, C_7-C_{40} -Arylalkenyl-, C_7-C_{40} -Alkylaryl- oder C_8-C_{40} -Arylalkenyl-
15 gruppe, eine -OH-Gruppe, ein Halogenatom oder ein Pseudohalogen wie Nitril, oder einen NR^5_2 -, SR^5 -, $OSiR^5_3$ -, SiR^5_3 - oder PR^5_2 -Rest mit R^5 in der Bedeutung von X bedeuten, oder die Reste R^3 und R^4 zusammen eine unsubstituierte Butadienyl-Gruppe darstellen, wobei besonders bevorzugt die Reste R^3 und R^4 Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C_1-C_{10} -Alkyl bedeuten, oder zusammen eine unsubstituierte Butadienyl-Gruppe darstellen,
20

20 B eine Brücke zwischen den Liganden bedeutet, die zum Beispiel ein- bis viergliedrig sein kann, wobei ein- und zweigliedrige Brücken bevorzugt sind mit dem Vorbehalt, daß die Reste R^1 , R^2 , R^3 und R^4 nicht alle gleich sind und daß, wenn R^3 und R^4 zusammen 25 eine unsubstituierte Butadienyl-Gruppe darstellen, R^1 und R^2 Wasserstoff sind.
Wenn R^3 und R^4 zusammen eine unsubstituierte Butadienylgruppe darstellen, stellt der mit R^3 und R^4 substituierte Cyclopentadienyl-
ligand eine am Sechsring unsubstituierte Indenylgruppe dar.

30 Beispiele für Brücken B sind



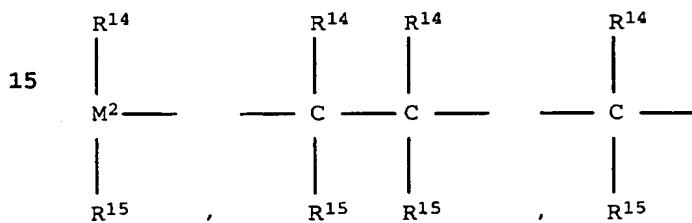
= BR^{14} , = AlR^{14} , = Ge -, = O -, = S -, = SO , = SO_2 , = NR^{14} , = CO , = PR^{14} oder
45 = $P(O)R^{14}$ ist, wobei R^{14} und R^{15} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom oder eine C_1-C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe ist wie eine C_1-C_{10} -, insbesondere C_1-C_4 -Alkyl- —

11

gruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkyl-, insbesondere CF₃-Gruppe, eine C₆-C₁₀-, insbesondere C₆-C₈-Aryl-, eine C₆-C₁₀-Fluoraryl-, insbesondere Pentafluorphenylgruppe, eine C₁-C₁₀-, insbesondere C₁-C₄-Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, eine C₂-C₁₀-, insbesondere C₂-C₄-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-, insbesondere C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-, insbesondere C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-, insbesondere C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe bedeuten oder R¹⁴ und R¹⁵ jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden und M² Silizium, Germanium oder Zinn ist.

10

Die Brücke B bedeutet bevorzugt



wobei M² Silizium oder Germanium ist und R¹⁴ und R¹⁵ gleich oder verschieden sind und eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine C₆-C₁₀-Arylgruppe bedeuten.

25

R¹⁴ und R¹⁵ sind gleich oder verschieden und bedeuten bevorzugt eine C₁-C₄-Alkylgruppe, insbesondere Methylgruppe, CF₃-Gruppe, C₆-C₈-Aryl-, Pentafluorphenylgruppe, C₁-C₁₀-, C₁-C₄-Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, C₂-C₄-Alkenylgruppe, C₇-C₁₀-Arylalkylgruppe, C₈-C₁₂-Arylalkenylgruppe, C₇-C₁₂-Alkylarylgruppe.

Besonders bevorzugt ist B eine Brücke R¹⁴R₁₅C=, R¹⁴R¹⁵Si= oder -CR¹⁴R¹⁵-CR¹⁴R¹⁵-, wobei R¹⁴ und R¹⁵ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄-Alkylgruppe oder eine C₆-C₁₀-Arylgruppe bedeuten.

Die besonders bevorzugten rac/meso-Metallocene der Formel I weisen Kombinationen folgender Molekülfragmente auf:

40 B: -CH₂-CH₂-, (H₃C)₂Si= und (H₃C)₂C=, bevorzugt (H₃C)₂Si=

MX₂: -ZrCl₂, -HfCl₂, -Zr(CH₃)₂, -Hf(CH₃)₂

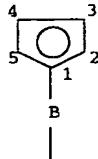
Ligand (CpR¹R²R³R⁴):

45 Indenyl, Monoalkylcyclopentadienyl, Dialkyl und Trialkylcyclopentadienyl, wobei die Cp-Liganden bevorzugt in 4,5-, 2,4- oder 2,3,4-Position alkylsubstituiert sind und Alkyl lineares oder

12

verzweigtes C₁-C₁₀-Alkyl bedeutet wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopentyl, Hexyl oder Decyl. Die Substitutionspositionen werden wie folgt benannt:

5



10

Beispiele für rac/meso-Metallocene der Formel I sind nachfolgend genannt:

15 rac/meso-Dimethylsilandiylbisindenylzirkondichlorid
 rac/meso-Dimethylmethylenbisindenylzirkondichlorid
 rac/meso-Ethandiylbisindenylzirkondichlorid
 rac/meso-Dimethylsilandiylbisindenylzirkondimethyl
 rac/meso-Dimethylmethylenbisindenylzirkondimethyl

20 rac/meso-Ethandiylbisindenylzirkondimethyl
 rac/meso-Dimethylsilandiylbisindenylhafniumdichlorid
 rac/meso-Dimethylmethylenbisindenylhafniumdichlorid
 rac/meso-Ethandiylbisindenylhafniumdichlorid

25 rac/meso-Dimethylsilandiylbisindenylhafniumdimethyl
 rac/meso-Dimethylmethylenbisindenylhafniumdimethyl
 rac/meso-Ethandiylbisindenylhafniumdimethyl

rac/meso-Dimethylsilandiylbis(2-alkyl-1-cyclopentadienyl)zirkon-
 30 dichlorid
 rac/meso-Dimethylmethylenbis(2-alkyl-1-cyclopentadienyl)zirkon-
 dichlorid
 rac/meso-Ethandiylbis(2-alkyl-1-cyclopentadienyl)zirkondichlorid
 rac/meso-Dimethylsilandiylbis(2-alkyl-1-cyclopentadienyl)zirkon-
 35 dimethyl
 rac/meso-Dimethylmethylenbis(2-alkyl-1-cyclopentadienyl)zirkondi-
 methyl
 rac/meso-Ethandiylbis(2-alkyl-1-cyclopentadienyl)zirkondimethyl
 rac/meso-Dimethylsilandiylbis(2-alkyl-1-cyclopentadienyl)hafnium-
 40 dichlorid
 rac/meso-Dimethylmethylenbis(2-alkyl-1-cyclopentadienyl)hafnium-
 dichlorid
 rac/meso-Ethandiylbis(2-alkyl-1-cyclopentadienyl)hafniumdichlorid
 rac/meso-Dimethylsilandiylbis(2-alkyl-1-cyclopentadienyl)hafnium-
 45 dimethyl
 rac/meso-Dimethylmethylenbis(2-alkyl-1-cyclopentadienyl)hafnium-

dimethyl
rac/meso-Ethandiylbis(2-alkyl-1-cyclopentadienyl)hafniumdimethyl
rac/meso-Dimethylsilylidiylbis(2,4-dialkyl-1-cyclopentadienyl)zirkon-
5 dichlorid
rac/meso-Dimethylmethylenbis(2,4-dialkyl-1-cyclopentadienyl)zirkon-
dichlorid
rac/meso-Ethandiylbis(2,4-dialkyl-1-cyclopentadienyl)zirkon-
dichlorid
10 rac/meso-Dimethylsilylidiylbis(2,4-dialkyl-1-cyclopentadienyl)zirkon-
dichlorid
rac/meso-Dimethylmethylenbis(2,4-dialkyl-1-cyclopentadienyl)zirkon-
dichlorid
rac/meso-Ethandiylbis(2,4-dialkyl-1-cyclopentadienyl)zirkon-
dichlorid
15 thyl
rac/meso-Dimethylsilylidiylbis(2,4-dialkyl-1-cyclopentadienyl)haf-
niumdichlorid
rac/meso-Dimethylmethylenbis(2,4-dialkyl-1-cyclopentadienyl)haf-
niumdichlorid
20 rac/meso-Ethandiylbis(2,4-dialkyl-1-cyclopentadienyl)hafniumdich-
lorid
rac/meso-Dimethylsilylidiylbis(2,4-dialkyl-1-cyclopentadienyl)haf-
niumdimethyl
rac/meso-Dimethylmethylenbis(2,4-dialkyl-1-cyclopentadienyl)haf-
25 niumdimethyl
rac/meso-Ethandiylbis(2,4-dialkyl-1-cyclopentadienyl)hafniumdime-
thyl

rac/meso-Dimethylsilylidiylbis(2,3,4-trialkyl-1-cyclopentadienyl)zirkon-
30 dichlorid
rac/meso-Dimethylmethylenbis(2,3,4-trialkyl-1-cyclopentadienyl)zirkon-
dichlorid
rac/meso-Ethandiylbis(2,3,4-trialkyl-1-cyclopentadienyl)zirkon-
dichlorid
35 rac/meso-Dimethylsilylidiylbis(2,3,4-trialkyl-1-cyclopentadienyl)zirkon-
dichlorid
rac/meso-Dimethylmethylenbis(2,3,4-trialkyl-1-cyclopentadienyl)zirkon-
dichlorid
rac/meso-Ethandiylbis(2,3,4-trialkyl-1-cyclopentadienyl)zirkon-
40 dichlorid
rac/meso-Dimethylsilylidiylbis(2,3,4-trialkyl-1-cyclopentadienyl)hafnium-
dichlorid
rac/meso-Dimethylmethylenbis(2,3,4-trialkyl-1-cyclopentadienyl)hafnium-
dichlorid
45 rac/meso-Ethandiylbis(2,3,4-trialkyl-1-cyclopentadienyl)hafnium-
dichlorid
rac/meso-Dimethylsilylidiylbis(2,3,4-trialkyl-1-cyclopentadienyl)

nyl)hafniumdimethyl
 rac/meso-Dimethylmethylenbis(2,3,4-trialkyl-1-cyclopentadienyl)hafniumdimethyl
 rac/meso-Ethandiylbis(2,3,4-trialkyl-1-cyclopentadienyl)hafnium-
 5 dimethyl

In den vorstehend genannten Metallocenen hat Alkyl die Bedeutung von linearem oder verzweigtem C₁-C₁₀-Alkyl wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Isopen-
 10 tyl, Hexyl oder Decyl. Bei den Dialky- beziehungsweise Trialkyl- substituierten Metallocenen können die Alkylreste gleich oder verschieden sein. So umfaßt rac/meso-Dimethylsilandiyl-
 bis(2,4-dialkyl-1-cyclopentadienyl)zirkondichlorid z.B. die Metallocene rac/meso-Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-4-t-butyl-1-cy-
 15 clopentadienyl)zirkondichlorid oder auch rac/meso-Dimethylsilan-
 diylbis(2,4-dimethyl-1-cyclopentadienyl)zirkondichlorid.

Bevorzugt sind auch die in den Ausführungsbeispielen verwendeten Metallocene der Formel I.

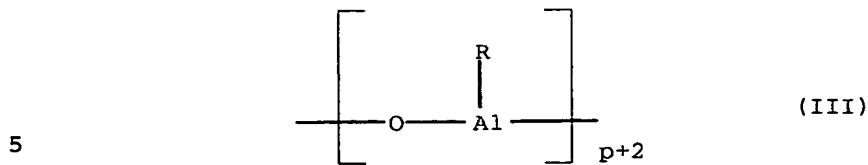
20 Die erfindungsgemäß den rac/meso-Metallocene können überraschenderweise direkt als Katalysatorkomponente zur Herstellung hochisotaktischer Polyolefine eingesetzt werden, ohne daß eine Isolierung der rac-Form notwendig ist. Ein solches Katalysatorsystem
 25 enthält mindestens einen Cokatalysator und mindestens ein rac/meso-Metallocen. Es können auch Metallocen-Mischungen verwendet werden, z. B. Mischungen von zwei oder mehr rac/meso-Metallocenen der Formel I oder Mischungen eines oder mehrerer rac/meso-Metallocene der Formel I mit einem oder mehreren davon verschiedenen
 30 Metallocenen wie einem Bis-indenyl-Metallocen, das im Sechsring des Indenylliganden substituiert ist. Solche sechsringsubstituierten Metallocene sind z. B. in EP-A-0 646 604 beschrieben. Darüberhinaus kann das rac/meso-Metallocen auch in geträgerter Form zur Olefinpolymerisation eingesetzt werden.

35 Die Cokatalysatorkomponente, die im Katalysatorsystem enthalten sein kann, enthält mindestens eine Verbindung vom Typ eines Aluminoxans oder einer anderen Lewis-Säure oder eine ionische nicht-koordinierende Verbindung, die durch Reaktion mit einem Metallocen dieses in eine kationische Verbindung überführt. Als Aluminoxan wird bevorzugt eine Verbindung der allgemeinen Formel II

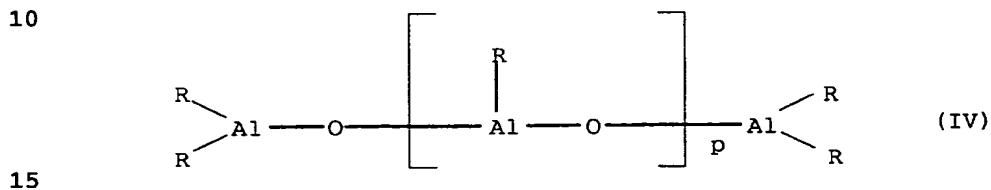


45 verwendet. Aluminoxane können cyclisch wie in Formel III

15

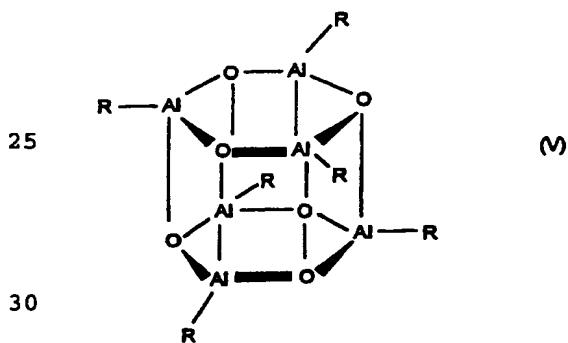


oder linear wie in Formel IV



oder vom Cluster-Typ wie in Formel V sein, wie sie in neuerer Literatur beschrieben werden, vgl. JACS 117 (1995), 6465-74, Organometallics 13 (1994), 2957-1969.

20



Die Reste R in den Formeln (II), (III), (IV) und (V) können gleich oder verschieden sein und eine C₁-C₂₀-Kohlenwasserstoffgruppe wie eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₆-C₂₀-Arylgruppe oder Wasserstoff bedeuten, und p eine ganze Zahl von 2 bis 20, bevorzugt 10 bis 35 bedeuten.

Bevorzugt sind die Reste R gleich und bedeuten Methyl, Isobutyl, 40 n-Butyl, Phenyl oder Benzyl, besonders bevorzugt Methyl.

Sind die Reste R unterschiedlich, so sind sie bevorzugt Methyl und Wasserstoff, Methyl und Isobutyl oder Methyl und n-Butyl, wo bei Wasserstoff oder Isobutyl oder n-Butyl bevorzugt zu 0,01 bis 45 40 % (Zahl der Reste R) enthalten sind.

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten hergestellt werden. Nach einer bekannten Methoden wird eine Aluminiumkohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoaluminiumkohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest, flüssig oder gebunden - 5 beispielsweise als Kristallwasser) in einem inerten Lösungsmittel, wie Toluol, umgesetzt. Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen R werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung und Reaktivität zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle ($\text{AlR}_3 + \text{AlR}'_3$) mit Wasser umgesetzt (vgl. S. Pasynklewicz, 10 Polyhedron 9 (1990) 429 und EP-A-302 424).

Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindungen, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, 15 gemeinsam.

Als Lewis-Säure werden außer Aluminoxan z. B. auch andere aluminiumorganische Verbindungen oder bororganische Verbindungen verstanden, die $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppen enthalten, wie ver- 20 zweigte oder unverzweigte Alky- oder Halogenalkyl, wie Methyl, Propyl, Isopropyl, Isobutyl, Trifluormethyl, ungesättigte Gruppen, wie Aryl oder Halogenaryl, wie Phenyl, Toloyl, Benzylgruppen, p-Fluorphenyl, 3,5-Difluorophenyl, Pentachlorphenyl, Penta- 25 fluorophenyl, 3,4,5-Trifluorophenyl und 3,5-Di(trifluorome-thyl)phenyl.

Besonders bevorzugt sind bororganische Verbindungen. Beispiele für solche bororganischen Verbindungen sind Trifluorboran, Tri-phenylboran, Tris(4-fluorophenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran, Tris(4-fluorophenyl)boran, Tris(pentafluorophenyl)boran, Tris(tolyl)boran, Tris(3,5-dimethylphenyl)boran, Tris(3,5-difluorophenyl)boran und/oder Tris(3,4,5-trifluorophenyl)boran. Besonders bevorzugt ist Tris(pentafluorophenyl)boran.

35 Als ionische nichtkoordinierende Cokatalysatoren werden z. B. Verbindungen verstanden, die ein nicht koordinierendes Anion enthalten, wie Tetrakis(pentafluorophenyl)borate, Tetraphenylborate, SbF_6^- , CF_3SO_3^- oder ClO_4^- . Als kationisches Gegenion werden Lewis-Säuren wie Methylamin, Anilin, Dimethylamin, Diethylamin, N-Me-thylanilin, Diphenylamin, N,N-Dimethylanilin, Trimethylamin, 40 Triethylamin, Tri-n-butylamin, Methyldiphenylamin, Pyridin, p-Bromo-N,N-dimethylanilin, p-Nitro-N,N-dimethylanilin, Triethyl-phosphin, Triphenylphosphin, Diphenylphosphin, Tetrahydrothiophen und Triphenylcarbenium eingesetzt.

Beispiele für solche ionischen Verbindungen sind Triethylammoniumtetra(phenyl)borat, Tributylammoniumtetra(phenyl)borat, Trimethylammoniumtetra(phenyl)borat, Tributylammoniumtetra(tolyl)borat,

5 Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)borat, Tributylammoniumtetra(pentafluorophenyl)aluminat, Tripropylammoniumtetra(dimethylphenyl)borat, Tributylammoniumtetra(trifluoromethylphenyl)borat, Tributylammoniumtetra(4-fluorophenyl)borat,

10 N,N-Dimethylanilintetra(phenyl)borat, N,N-Diethylaniliniumtetra(phenyl)borat, N,N-dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borate, N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat, Di(propyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat,

15 Di(cyclohexyl)ammoniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Triphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat, Triethylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat, Diphenylphosphoniumtetrakis(phenyl)borat, Tri(methylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat,

20 Tri(dimethylphenyl)phosphoniumtetrakis(phenyl)borat, Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat, Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat, Triphenylcarbeniumtetrakis(phenyl)aluminat, Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder

25 Ferroceniumtetrakis(pentafluorophenyl)aluminat. Bevorzugt sind Triphenylcarbeniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat und/oder N,N-Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat. Es können auch Gemische mindestens einer Lewis-Säure und mindestens einer ionischen Verbindung eingesetzt werden.

30 Als Cokatalysatorkomponenten sind ebenfalls Boran- oder Carboran-Verbindungen wie 7,8-Dicarbaundecaboran(13), Undecahydrid-7,8-dimethyl-dicarbaundecaboran,

35 Dodecahydrid-1-phenyl-1,3-dicarbonaboran, Tri(butyl)ammoniumdecahydrid-8-ethyl-7,9-dicarbaundecaborat, 4-Carbononaboran(14)Bis(tri(butyl)ammonium)nonaborat, Bis(tri(butyl)ammonium)undecaborat, Bis(tri(butyl)ammonium)dodecaborat,

40 Bis(tri(butyl)ammonium)decachlorodecaborat, Tri(butyl)ammonium-1-carbadecaborate, Tri(butyl)ammonium-1-carbadodecaborate, Tri(butyl)ammonium-1-trimethylsilyl-1-carbadecaborate, Tri(butyl)ammoniumbis(nonahydrid-1,3-dicarbononaborat)cobaltate(III),

45 Tri(butyl)ammoniumbis(undecahydrid-7,8-dicarbaundecaborat)fer-

rat(III)
von Bedeutung.

Das rac/meso-Metallocen/Cokatalysatorsystem kann ungeträgert oder 5 bevorzugt auch geträgert in der Olefinpolymerisation eingesetzt werden.

Die Trägerkomponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann ein beliebiger organischer oder anorganischer, inerter Fest- 10 stoff sein, insbesondere ein poröser Träger wie Talk, anorganischer Oxide oder feinteilige Polymerpulver, wie Polyolefine.

Geeignet sind anorganische Oxide von Elementen der Gruppen 2,3, 4, 5, 13, 14, 15 und 16 das Periodensystem der Elemente. Bei- 15 spielt für als Träger bevorzugte Oxide umfasssen Siliciumdioxid, Aluminiumoxid, sowie Mischoxide der beiden Elemente und entsprechende Oxid-Mischungen. Andere anorganische Oxide, die allein oder in Kombination mit den zuletzt genannten bevorzugten oxiden Trägern eingesetzt werden können, sind MgO, ZrO₂ oder B₂O₃, um 20 nur einige zu nennen.

Die verwendeten Trägermaterialien weisen eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 m²/g bis 1000 m²/g, ein Porenvolumen im Bereich von 0,1 ml/g bis 5 ml/g und eine mittlere Partikelgröße von 25 1 µm bis 500 µm auf. Bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 50 µm bis 500 µm, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,5 ml/g und 3,5 ml/g und einer mittleren Partikelgröße im Bereich von 5 µm bis 350 µm. Besonders bevorzugt sind Träger mit einer spezifischen Oberfläche im Bereich von 200 m²/g 30 bis 400 m²/g, einem Porenvolumen im Bereich zwischen 0,8 ml/g bis 3,0 ml/g und einer mittleren Partikelgröße von 10 µm bis 200 µm.

Wenn das verwendete Trägermaterial von Natur aus einen geringen Feuchtigkeitsgehalt oder Restlösemittelgehalt aufweist, kann eine 35 Dehydratisierung oder Trocknung vor der Verwendung unterbleiben. Ist dies nicht der Fall, wie bei dem Einsatz von Silicagel als Trägermaterial, ist eine Dehydratisierung oder Trocknung empfehlenswert. Der Gewichtsverlust beim Glühen (LOI = Loss on ignition) sollte 1 % oder weniger betragen. Die thermische Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials kann unter Vakuum und gleichzeitiger Inertgasüberlagerung, wie Stickstoff, erfolgen. Die Trocknungstemperatur liegt im Bereich zwischen 100°C und 1000°C, vorzugsweise zwischen 200°C und 800°C. Der Parameter Druck ist in diesem Fall nicht entscheidend. Die Dauer des Trocknungs- 40 sprozesses kann zwischen 1 und 24 Stunden betragen. Kürzere oder längere Trocknungsduern sind möglich, vorausgesetzt, daß unter den gewählten Bedingungen die Gleichgewichtseinstellung mit den

Hydroxylgruppen auf der Trägeroberfläche erfolgen kann, was normalerweise zwischen 4 und 8 Stunden erfordert.

Eine Dehydratisierung oder Trocknung des Trägermaterials ist auch 5 auf chemischen Wege möglich, indem das adsorbierte Wasser und die Hydroxylgruppe auf der Oberfläche mit geeigneten Inertisierungsmitteln zur Reaktion gebracht werden. Durch die Umsetzung mit dem Inertisierungsreagenz können die Hydroxylgruppen vollständig oder auch teilweise in eine Form überführt werden, die zu keiner negativen 10 Wechselwirkung mit den katalytisch aktiven Zentren führen. Geeignete Inertisierungsmittel sind beispielsweise Siliciumhalogenide und Silane, wie Siliciumtetrachlorid, Chlortrimethylsilan, Dimethylaminotrichlorsilan oder metallorganische Verbindungen von Aluminium-, Bor und Magnesium wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Triethylboran, Dibutylmagnesium oder auch Aluminocene wie Methylaluminocan. Die chemische Dehydratisierung oder Inertisierung des Trägermaterials kann dadurch erfolgen, daß man unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß eine Suspension des Trägermaterials in einem geeigneten Lösemittel mit 15 20 dem Inertisierungsreagenz in reiner Form oder gelöst in einem geeigneten Lösemittel zur Reaktion bringt. Geeignete Lösemittel sind aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Pentan, Hexan, Heptan, Toluol oder Xylol. Die Inertisierung erfolgt bei Temperaturen zwischen 25°C und 120°C, bevorzugt zwischen 50°C und 25 70°C. Höhere und niedrigere Temperaturen sind möglich. Die Dauer der Reaktion beträgt zwischen 30 Minuten und 20 Stunden, bevorzugt 1 bis 5 Stunden. Nach dem vollständigen Ablauf der chemischen Dehydratisierung wird das Trägermaterial durch Filtration unter Inertbedingungen isoliert, ein- oder mehrmals mit geeigneten 30 35 inerten Lösemitteln wie sie bereits zuvor beschrieben worden sind gewaschen und anschließend im Inertgasstrom oder am Vakuum getrocknet.

Organische Trägermaterialien wie feinteilige Polyolefinpulver, 35 wie Polyethylen, Polypropylen oder Polystyrol, können auch verwendet werden und sollten ebenfalls vor dem Einsatz von anhaftender Feuchtigkeit, Lösemittelresten oder anderen Verunreinigungen durch entsprechende Reinigungs- und Trocknungsoperationen befreit werden.

40 Zur Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems kann beispielsweise mindestens eine der oben beschriebenen rac/meso-Metallocen-Komponenten in einem geeigneten Lösemittel mit der Cokatalysatorkomponente in Kontakt gebracht, um ein lösliches Reaktionsprodukt zu erhalten. Das lösliche Reaktionsprodukt wird dann 45 zum dehydratisierten oder inertisierten Trägermaterial gegeben, das Lösemittel entfernt und das resultierende geträgerte rac/

meso-Metallocen-Katalysatorsystem getrocknet, um sicherzustellen, daß das Lösemittel vollständig oder zum großen Teil aus den Poren des Trägermaterials entfernt wird. Der geträgerzte Katalysator wird als frei fließendes Pulver erhalten.

5

Alternativ zu oben beschriebenen Trägerungsverfahren sind auch andere Zugabereihenfolgen von rac/meso-Metallocenen, Cokatalysatoren und Träger möglich.

10 Ein Verfahren zur Darstellung eines frei fließenden und gegebenenfalls vorpolymerisierten geträgerzten Katalysatorsystems umfaßt die folgende Schritte

15 a) Herstellung einer voraktivierten rac/meso-Metallocene/Cokatalysator-Mischung in einem geeigneten Lösemittel, wobei die rac/meso-Metallocen-Komponente eine der zuvor beschriebenen Strukturen besitzt.

20 b) Aufbringen der voraktivierten rac/meso-Metallocen/Cokatalysatorlösung auf einen porösen, im allgemeinen anorganischen dehydratisierten Träger

25 c) Entfernen des Hauptanteils an Lösemittel von der resultierenden Mischung

d) Isolierung des geträgerzten Katalysatorsystems

30 e) Gegebenenfalls eine Vorpolymerisation des erhaltenen geträgerzten Katalysatorsystems mit einem oder mehreren olefinischen Monomer(en), um ein vorpolymerisiertes geträgerztes Katalysatorsystem zu erhalten.

Bevorzugte Lösemittel für die Herstellung der voraktivierten rac/meso-Metallocen-Cokatalysator-Mischung sind Kohlenwasserstoff und 35 Kohlenwasserstoffgemische, die bei der gewählten Reaktionstemperatur flüssig und in denen sich die Einzelkomponente bevorzugt lösen. Die Löslichkeit der Einzelkomponenten ist aber keine Voraussetzung, wenn sichergestellt ist, daß das Reaktionsprodukt aus rac/meso-Metallocen- und Cokatalysatorkomponente in dem gewählten 40 Lösemittel löslich ist. Beispiele für geeignete Lösemittel umfassen Alkane wie Pentan, Isopentan, Hexan, Heptan, Octan, und Nonan, Cycloalkane wie Cyclopantan und Cyclohexan, und Aromaten wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Diethylbenzol. Ganz besonders bevorzugt ist Toluol.

45

Die bei der Präparation des geträgererten Katalysatorsystems eingesetzten Mengen an Cokatalysatoren wie Aluminoxan und rac/meso-Metallocen können über einen weiten Bereich variiert werden. Bevorzugt wird im Falle von Aluminoxan ein molares Verhältnis von Aluminium zum Übergangsmetall im Metallocen von 10:1 bis 1000:1 eingestellt, ganz besonders bevorzugt ein Verhältnis von 50:1 bis 500:1. Im Fall von Methylaluminoxan werden bevorzugt 30%ige toluolische Lösungen eingesetzt, die Verwendung von 10%igen Lösungen ist aber auch möglich.

10

Das erfindungsgemäße rac/meso-Metallocen kann voraktiviert werden. Zur Voraktivierung kann das rac/meso-Metallocen in Form eines Feststoffes in einer Lösung des Cokatalysators wie Aluminoxan in einem geeigneten Lösemittel aufgelöst. Es ist auch möglich, das rac/meso-Metallocen getrennt in einem geeigneten Lösemittel aufzulösen und diese Lösung anschließend mit der Cokatalysator-Lösung wie Aluminoxan-Lösung zu vereinigen. Es ist ebenfalls möglich, das in der Metallocensynthese erhaltene rac/meso-Metallocen-haltige Reaktionsgemisch mit der Cokatalysatorlösung, z. B. Aluminoxanlösung zu vereinigen. Bevorzugt wird Toluol als Lösungsmittel verwendet. Die Voraktivierungszeit beträgt 1 Minute bis 200 Stunden. Die Voraktivierung kann bei Raumtemperatur (25°C) stattfinden. Die Anwendung höherer Temperaturen kann im Einzelfall die erforderliche Dauer der Voraktivierung verkürzen und eine zusätzliche Aktivitätssteigerung bewirken. Höhere Temperatur bedeutet in diesem Fall ein Bereich zwischen 50°C und 100°C.

Die voraktivisierte Lösung kann anschließend mit einem inertem Trägermaterial, üblicherweise Kieselgel, das in Form eines trockenen Pulvers oder als Suspension in einem der oben genannten Lösemittel vorliegt, vereinigt werden. Bevorzugt wird das Kieselgel als Pulver eingesetzt. Die Reihenfolge der Zugabe ist dabei beliebig. Die voraktivisierte Metallocen-Cokatalysator-Lösung kann zum vorgelegten Trägermaterial dosiert, oder aber das Trägermaterial in die vorgelegte Lösung eingetragen werden.

Das Volumen der voraktivierten Lösung kann 100 % des Gesamtporenvolumens des eingesetzten Trägermaterials überschreiten oder aber bis zu 100 % des Gesamtporenvolumens betragen. Bevorzugt ist dabei ein Bereich von 100 bis 500 %, besonders bevorzugt 110 bis 300 % des Gesamtporenvolumens oder aber 50 % bis 100 % bwz. bevorzugt 70 bis 95 %.

Die Temperatur, bei der die voraktivisierte Lösung mit dem Trägermaterial in Kontakt gebracht wird, kann im Bereich zwischen 0°C und 100°C variiert. Niedrigere oder höhere Temperaturen sind aber auch möglich. Nach der Vereinigung von Trägermaterial und

Lösung wird die Mischung nach etwa 1 Minute bis 1 Stunde, bevorzugt 5 Minuten bei dieser Temperatur gehalten.

Anschließend wird das Lösemittel vollständig oder zum großen Teil vom geträgerten Katalysatorsystem entfernt, wobei die Mischung gerührt und gegebenenfalls auch erhitzt werden kann. Bevorzugt wird sowohl der sichtbare Anteil des Lösemittels als auch der Anteil in den Poren des Trägermaterials entfernt. Das Entfernen des Lösemittels kann in konventioneller Art und Weise unter Anwendung von Vakuum und/oder Spülen mit Inertgas erfolgen. Beim Trocknungsvorgang kann die Mischung erwärmt werden, bis das freie Lösemittel entfernt worden ist, was üblicherweise 1 bis 3 Stunden bei einer vorzugsweise gewählten Temperatur zwischen 30°C und 60°C erfordert. Das freie Lösemittel ist der sichtbare Anteil an Lösemittel in der Mischung. Unter Restlösemittel versteht man den Anteil, der in den Poren eingeschlossen ist.

Alternativ zu einer vollständigen Entfernung des Lösemittels kann das geträgerte Katalysatorsystem auch nur bis zu einem gewissen Restlösemittelgehalt getrocknet werden, wobei das freie Lösemittel vollständig entfernt worden ist. Anschließend kann das geträgerte Katalysatorsystem mit einem niedrig siedenden Kohlenwasserstoffrest wie Pentan oder Hexan gewaschen und erneut getrocknet werden.

Das geträgerte Katalysatorsystem kann entweder direkt zur Polymerisation von Olefinen eingesetzt oder vor seiner Verwendung in einem Polymerisationsprozeß mit einem oder mehreren olefinischen Monomeren vorpolymerisiert werden. Dazu wird beispielsweise das geträgerte Katalysatorsystem in einem inerten Kohlenwasserstoff wie etwa Hexan suspendiert und bei einer Temperatur von 0°C bis 60°C in Gegenwart von mindestens einem Olefin wie beispielsweise Ethylen, Propylen, Hexen, Buten oder 4-Methyl-1-penten vorpolymerisiert. Anschließend kann das vorpolymerisierte Katalysatorsystem bis zur Rieselfähigkeit getrocknet werden. Alternativ kann auch diese Suspension direkt für die Polymerisation verwendet werden. Eine weitere mögliche Ausgestaltungsvariante besteht darin, das Katalysatorsystem in der Gasphase vorzopolymerisieren. Dazu wird unter Rührung mindestens ein Olefin obiger Bedeutung durch das in Pulverform vorliegende Katalysatorsystem geleitet.

Als Additiv kann während oder nach der Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems eine geringe Menge eines α-Olefins, wie Styrol, alsaktivitätssteigernde Komponente oder eines Antistatikums, wie in US Serial No. 08/365280 beschrieben, zugesetzt werden.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation einer oder mehrerer Olefine in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems enthaltend mindestens ein rac/meso- Metallocen der Formel I. Unter dem Begriff Polymerisation wird eine Homopolymerisation wie auch eine Copolymerisation verstanden.

Das geträgerte Katalysatorsystem kann für die Polymerisation von Olefinen in Kombination mit einem Aluminiumalkyl oder einem Aluminomioxan als Scavenger eingesetzt werden. Die löslichen Aluminiumkomponenten werden dem Monomeren zugesetzt und diente zur Reinigung des Monomeren von Substanzen, die die Katalysatoraktivität beeinträchtigen können. Die Menge der zugesetzten Aluminiumkomponente hängt von der Qualität der eingesetzten Monomere ab.

15

Bevorzugt werden Olefine der Formel Ra-CH=CH-Rb polymerisiert, worin Ra und Rb gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen kohlenstoffhaltigen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atome, bedeuten, und Ra und Rb zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden können.

Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten oder 1-Octen, Styrol, Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, Vinylnorbornen, Norbornadien, Ethylnorbornadien und cyclische Olefine wie Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen. Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Propen oder Ethen homopolymerisiert, oder Propen mit Ethen und/oder mit einem oder mehreren 1-Olefinen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie Hexen, und/oder einem oder mehreren Dienen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie 1,4-Butadien, Norbornadien, Ethylennorbornen oder Ethylnorbornadien, copolymerisiert. Beispiele solcher Copolymeren sind Ethylen/Propen-Copolymeren oder Ethen/Propen/1,4-Hexadien-Terpolymeren.

Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von -60°C bis 300°C, bevorzugt 50°C bis 200°C, ganz besonders 50°C bis 80°C durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bar bis 2000 bar, bevorzugt 5 bar bis 64 bar.

Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension oder in der Gasphase kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden.

45

Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben.

Die mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem hergestellten Polymere zeigen eine gleichmäßige Kornmorphologie und weisen keine Feinkornanteile auf. Bei der Polymerisation mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem treten keine Beläge oder Verbackungen auf.

10 Mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem können hochisotaktische Polyolefine, wie Polypropylen mit hoher Stereo- und Regiospezifität erhalten werden.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Alle Glasgeräte wurden im Vakuum ausgeheizt und mit Argon gespült. Alle Operationen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff in Schlenkgefäßen durchgeführt. Die verwendeten Lösemittel wurden unter Argon jeweils frisch über Na/K-Legierung destilliert und in Schlenkgefäßen aufbewahrt.

Es bedeuten:

VZ = Viskositätszahl in cm³/g
 25 M_w = Molmassengewichtsmittel in g/mol (ermittelt durch Gelpermeationschromatographie)
 M_w/M_n = Molmassendispersität
 Schmp. = Schmelzpunkt in °C (ermittelt mit DSC, 20°C/min. Aufheiz/Abkühlgeschwindigkeit
 30 II = Isotaktischer Index (II = num + 0,5)
 n_{iso} = (n_{iso} = 1 + [2 mm/mr])
 II und n_{iso} ermittelt durch ¹³C-NMR-Spektroskopie

Synthese von rac/meso-Metallocenen

35

Beispiel A

rac/meso-Dimethylsilylidiylbisindenylhafniumdimethyl (1)

40 23,6 g (44 mmol) rac/meso-Dimethylsilylidiylbisindenylhafniumdichlorid (1) wurden in 700 ml Toluol vorgelegt und nach Zugabe von 30 ml (90 mmol) einer 3 molaren Methylmagnesiumbromid-Lösung in Diethylether wurde das entstandene Lithiumbromid abfiltriert. Nach weitestgehendem Entfernen des Lösungsmittels kristallisiert 45 rac/meso-Dimethylsilylidiylbisindenylhafniumdimethyl (2) als gel-

ber Feststoff aus. Nach Isolierung wurden 16.1 g (56 %) (2) (rac/meso 36:1) erhalten.

Beispiel B

5 rac/meso-Dimethylsilylindiylbisindenylzirkoniumdichlorid (2)

Eine Lösung von 50 g (387 mmol) Inden (90 %ig) in 320 ml Toluol und 48 ml THF wurde bei Raumtemperatur mit 150 ml (400 mmol) einer 20 % Lösung von Butyllithium in Toluol versetzt und für eine 10 Stunde bei Raumtemperatur nachgerührt. Anschließend wurde die Suspension auf - 10°C gekühlt und mit 23.5 ml (200 mmol) Dimethyl-dichlorsilan versetzt. Nach einer einstündigen Nachrührzeit wurden 150 ml (400 mmol) einer 20 % Lösung von Butyllithium in Toluol zugegeben, und das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde nachgerührt. 46 g (197 mmol) Zirkoniumtetrachlorid wurden zum Reaktionsgemisch gegeben, die orange Suspension 2 Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt, filtriert und mit 100 ml THF nachgewaschen. Der Filterkuchen wurde isoliert und getrocknet und von einer repräsentativen Probe wurde ein 1H-NMR aufgenommen. (2) wurde mit 20 einem rac/meso-Verhältnis von 32:1 erhalten.

Polymerisationsbeispiele

Beispiel 1

25

Ein trockener 24 dm³-Reaktor wurde mit Propylen gespült und mit 12 dm³ flüssigem Propylen und 25 cm³ toluolischer Methylaluminoxanlösung (entsprechend 37 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad war p = 22) befüllt. Der Inhalt wurde bei 30°C 5 Minuten bei 30 250 Upm gerührt. Parallel dazu wurden 25 mg des Metallocens (1) aus Beispiel A, Dimethylsilylindiylbis(1-indenyl)hafniumdimethyl als rac/meso = 36:1-Mischung in 10 cm³ toluolischer Methylaluminoxanlösung (17 mmol Al) gelöst und durch 5 minütiges Stehenlassen voraktiviert. Die Lösung wurde in den Reaktor gegeben und es 35 wurde eine Stunde bei 70°C polymerisiert.

Es wurden 1,45 kg Polymer erhalten. Die Metallocenaktivität betrug 58.0 kgPP/gMet.

Am Polymeren wurden folgende Eigenschaften ermittelt:

VZ = 165 cm³/g; Molmasse M_w = 172000 g/mol, M_w/M_n = 2,2; Schmelz-

40 punkt 144°C;

II = 94,7 %; n_{iso} = 43.

Beispiel 2

45 Ein trockener 24 dm³-Reaktor wurde mit Propylen gespült und mit 12 dm³ flüssigem Propylen und 25 cm³ toluolischer Methylaluminoxanlösung (entsprechend 37 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungs-

grad war $p = 22$) befüllt. Der Inhalt wurde bei 30°C 5 Minuten bei 250 Upm gerührt. Parallel dazu wurden 1,5 mg des Metallocens (2) aus Beispiel B, Dimethylsilandiylbis(1-indenyl)zirkondichlorid als rac/meso = 32:1-Mischung in 10 cm³ toluolischer Methylaluminoxanlösung (17 mmol Al) gelöst und durch 5 minütiges Stehenlassen voraktiviert. Die Lösung wurde in den Reaktor gegeben und es wurde eine Stunde bei 70°C polymerisiert.
Es wurden 1,06 kg Polymer erhalten. Die Metallocenaktivität betrug 705 kgPP/gMet.

10 Am Polymeren wurden folgende Eigenschaften ermittelt:
VZ = 47 cm³/g; Molmasse $M_w = 39800$ g/mol, $M_w/M_n = 2,0$; Schmelzpunkt 145°C ;
II = 95,1 %; n_{iso} = 46.

15 Beispiel 3

Darstellung des geträgerten Katalysatorsystems:

193 mg (0.36 mmol) Dimethylsilandiylbisindenylhafniumdimethyl 20 (rac/meso 36:1, Verbindung (1) aus Beispiel A) wurden bei Raumtemperatur in 18 cm³ (84 mmol Al) 30%iger toluolischer Methylaluminoxan-Lösung¹) gelöst. Der Ansatz wurde mit 50 cm³ Toluol verdünnt und 10 min bei 25°C gerührt. In diese Lösung wurden 15 g SiO_2 ²) langsam eingetragen. Nach beendeter Zugabe wurde der Ansatz 25 5 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Ansatz innerhalb von 2 h bei 40°C unter Vakuum bis zur Trockne eingeengt und der Rückstand 5 h bei 25°C und 10^{-3} mbar getrocknet. Es wurden 22 g eines frei fließenden, orangefarbenen Pulvers erhalten, das laut Elementaranalyse 0,30 Gew.-% Hf und 10,2 Gew.-% Al enthielt.

30 Polymerisation:

Ein trockener 16 dm³ -Reaktor, der zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propen gespült worden war, wurde mit 10 dm³ flüssigem Propen gefüllt. Als Scavenger wurden 8 cm³ 20%iger Triethylaluminium-Lösung in Varsol (Witco) zugesetzt und der Ansatz 15 min bei 30°C gerührt. Anschließend wurde eine Suspension von 1,5 g des geträgerten Metallocen-Katalysators in 20 cm³ Exxsol in den Reaktor gegeben, auf die Polymerisationstemperatur von 65°C aufgeheizt 40 und das Polymerisationssystem 1 h bei 65°C gehalten. Die Polymerisation wurde durch Abgasen des überschüssigen Monomers gestoppt und das erhaltene Polymer im Vakuum getrocknet. Es resultierten 1,2 kg Polypropylen-Pulver.

45 Die Katalysatoraktivität betrug 142 kg PP / (g Met. x h) oder 1,25 kg PP / (g Kat x h).

Das dargestellte isotaktische Polypropylen wies die folgenden Ei-

genschaften auf:

Smp. 142°C ; $M_w = 160\ 000$ g/mol, $M_w/M_n = 2,1$, $VZ = 170\ cm^3/g$, $SD = 370$ g/dm³.

1) Albemarle Corporation, Baton Rouge, Louisiana, USA
5 2) Silica Typ MS 948 , W.R. Grace, Davison Chemical

10

15

20

25

30

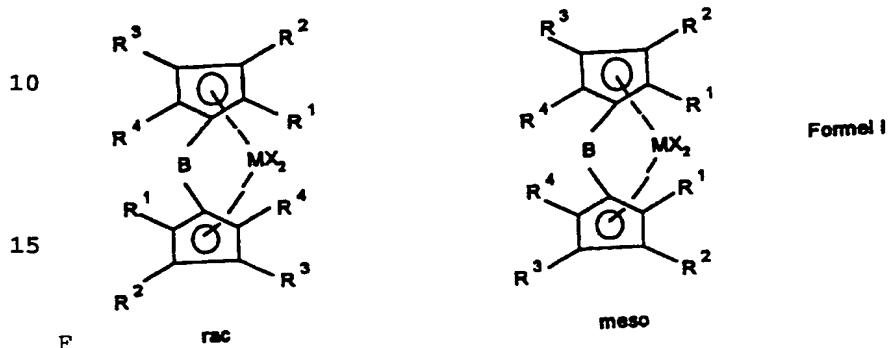
35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines rac/meso-Metallocens der
 5 Formel I mit einem rac/meso-Verhältnis von >20:1 bis <200:1



20 wobei

M ein Metall der Gruppen IIIb, IVb, Vb oder VIb des Periodensystems der Elemente bedeutet,

25 die Reste X gleich oder verschieden sind, und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl-, C₁-C₁₀-Alkoxy-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₆-C₂₀-Aryloxy-, C₂-C₁₀-Alkenyl-, C₇-C₄₀-Arylalkenyl-, C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine -OH-Gruppe, ein Halogenatom oder ein Pseudohalogen wie Nitril bedeuten,

30 die Reste R¹ und R² gleich oder verschieden sind, wobei auch Reste mit gleicher Indizierung verschieden sein können, und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl-, C₁-C₁₀-Alkoxy-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₆-C₂₀-Aryloxy-, C₂-C₁₀-Alkenyl-, C₇-C₄₀-Arylalkenyl-, C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine -OH-Gruppe, ein Halogenatom oder ein Pseudohalogen wie Nitril, oder einen NR⁵₂-, SR⁵-, OSiR⁵₃-, SiR⁵₃- oder PR⁵₂-Rest mit R⁵ in der Bedeutung von X bedeuten, wobei bevorzugt die Reste R² gleich sind und ein Wasserstoffatom bedeuten und die Reste R¹ gleich sind und Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes C₁-C₁₀-Alkyl bedeuten,

45 die Reste R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind, wobei auch Reste mit gleicher Indizierung verschieden sein können, und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie

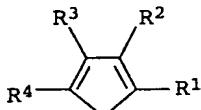
C₁-C₁₀-Alkyl-, C₁-C₁₀-Alkoxy-, C₅-C₂₀-Aryl-, C₆-C₂₀-Aryloxy-,
 C₂-C₁₀-Alkenyl-, C₇-C₄₀-Arylalkenyl-, C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder
 C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine -OH-Gruppe, ein Halogenatom
 oder ein Pseudohalogen wie Nitril, oder einen NR⁵₂-, SR⁵-,
 5 OSiR⁵₃-, SiR⁵₃- oder PR⁵₂-Rest mit R⁵ in der Bedeutung von X
 bedeuten, oder die Reste R³ und R⁴ zusammen eine unsub-
 stitierte Butadienyl-Gruppe darstellen,

10 B eine Brücke zwischen den Indenylliganden bedeutet, die zum
 Beispiel ein- bis viergliedrig sein kann, mit dem Vorbehalt,
 daß die Reste R¹, R², R³ und R⁴ nicht alle gleich sind und
 daß, wenn R³ und R⁴ zusammen eine unsubstituierte Butadienyl-
 gruppe darstellen, R¹ und R² Wasserstoff sind, enthaltend die
 Schritte:

15

- Umsetzung einer substituierten Cyclopentadiens der Formel A mit einem Verbrückungsreagenz BY₂ zu einer verbrückten Biscyclopentadienylligandsystem,

20



A

25

- Umsetzung des verbrückten Biscyclopentadienylligandsystems mit einem Metallhalogenid zu einem Metallocen der Formel Ia

30

- und optional die Umsetzung eines Metallocens der Formel Ia mit einer metallorganischen Verbindung R³M¹ zu einem Metallocen der Formel Ib,

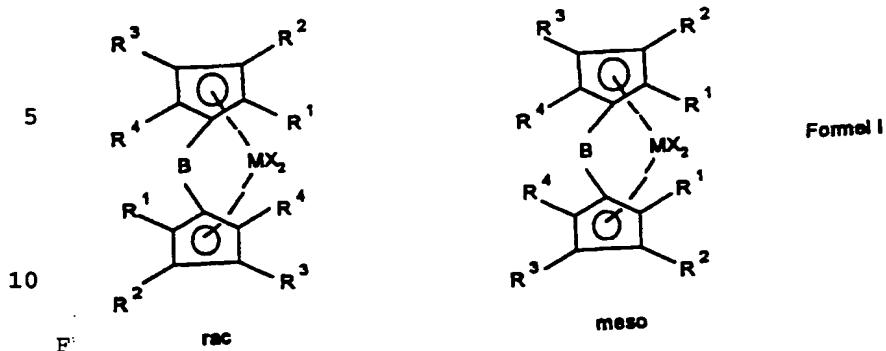
35

wobei alle Schritte in dem gleichen Lösungsmittel bzw.
 Lösungsmittelgemisch durchgeführt werden.

- Chirales rac/meso-Metallocen der Formel I mit einem rac/meso-Verhältnis von >20:1 bis <200:1

40

45



wobei

15

M ein Metall der Gruppen IIIb, IVb, Vb oder VIb des Periodensystems der Elemente bedeutet,

20 die Reste X gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl-, C₁-C₁₀-Alkoxy-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₆-C₂₀-Aryloxy-, C₂-C₁₀-Alkenyl-, C₇-C₄₀-Arylalkenyl-, C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine -OH-Gruppe, ein Halogenatom oder ein Pseudohalogen wie Nitril bedeuten, die Reste R¹ und R² gleich oder verschieden sind, wobei auch Reste mit gleicher Indizierung verschieden sein können, und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl-, C₁-C₁₀-Alkoxy-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₆-C₂₀-Aryloxy-, C₂-C₁₀-Alkenyl-, C₇-C₄₀-Arylalkenyl-, C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine -OH-Gruppe, ein Halogenatom oder ein Pseudohalogen wie Nitril, oder einen NR⁵₂-, SR⁵-, OSiR⁵₃-, SiR⁵₃- oder PR⁵₂-Rest mit R⁵ in der Bedeutung von X bedeuten, wobei bevorzugt die Reste R² gleich sind und ein Wasserstoffatom bedeuten und die Reste R¹ gleich sind und Wasserstoff oder lineares oder verzweigtes C₁-C₁₀-Alkyl bedeuten,

40 die Reste R³ und R⁴ gleich oder verschieden sind, wobei auch Reste mit gleicher Indizierung verschieden sein können, und ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl-, C₁-C₁₀-Alkoxy-, C₆-C₂₀-Aryl-, C₆-C₂₀-Aryloxy-, C₂-C₁₀-Alkenyl-, C₇-C₄₀-Arylalkenyl-, C₇-C₄₀-Alkylaryl- oder C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe, eine -OH-Gruppe, ein Halogenatom oder ein Pseudohalogen wie Nitril, oder einen NR⁵₂--, SR⁵--, OSiR⁵₃--, SiR⁵₃- oder PR⁵₂-Rest mit R⁵ in der Bedeutung von X bedeuten, oder die Reste R³ und R⁴ zusammen eine unsub-
45 stituierte Butadienyl-Gruppe darstellen, wobei besonders bevorzugt die Reste R³ und R⁴ Wasserstoff, lineares oder ver-

zweigtes C₁-C₁₀-Alkyl bedeuten, oder zusammen eine unsubstituierte Butadienyl-Gruppe darstellen,

5 B eine Brücke zwischen den Indenylliganden bedeutet, die zum Beispiel ein- bis viergliedrig sein kann, mit dem Vorbehalt, daß die Reste R¹, R², R³ und R⁴ nicht alle gleich sind und daß, wenn R³ und R⁴ zusammen eine unsubstituierte Butadienyl-Gruppe darstellen, R¹ und R² Wasserstoff sind.

10 3. Katalysator, enthaltend a) mindestens ein chirales rac/meso-Metallocen der Formel I gemäß Anspruch 2 und b) mindestens einen Cokatalysator.

15 4. Katalysator gemäß Anspruch 3, zusätzlich enthaltend einen Träger.

5. Katalysator gemäß Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, daß er in vorpolymerisierter Form vorliegt.

20 6. Verfahren zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart eines Katalysators gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5.

7. Verwendung eines Katalysators gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 3 bis 5 zur Olefinpolymerisation.

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 98/04629

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07F17/00 //C08F10/00

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 344 887 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 6 December 1989 cited in the application see examples -----	1-7
X	DE 44 34 640 C (HOECHST AG) 1 February 1996 see the whole document -----	1-7
X	EP 0 530 908 A (DSM NV) 10 March 1993 see examples II,III -----	1-7

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 November 1998	02/12/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Rinkel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/04629

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 344887	A	06-12-1989		AU 629818 B		15-10-1992
				AU 3147889 A		21-09-1989
				CS 8901726 A		18-03-1992
				DK 137989 A		22-09-1989
				FI 891310 A		22-09-1989
				JP 2131488 A		21-05-1990
				JP 2775058 B		09-07-1998
				JP 10218889 A		18-08-1998
				PT 90048 A, B		10-11-1989
				US 5017714 A		21-05-1991
				US 5120867 A		09-06-1992
				US 5314973 A		24-05-1994
DE 4434640	C	01-02-1996		BR 9504184 A		06-08-1996
				EP 0704454 A		03-04-1996
				JP 8113584 A		07-05-1996
				US 5831105 A		03-11-1998
EP 530908	A	10-03-1993		NL 9101502 A		01-04-1993
				CA 2077613 A		07-03-1993
				CN 1070650 A		07-04-1993
				CN 1128272 A		07-08-1996
				JP 5239083 A		17-09-1993
				MX 9205050 A		01-03-1993
				RU 2095364 C		10-11-1997
				US 5646083 A		08-07-1997

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/04629

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07F17/00 //C08F10/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 344 887 A (EXXON CHEMICAL PATENTS INC.) 6. Dezember 1989 in der Anmeldung erwähnt siehe Beispiele	1-7
X	DE 44 34 640 C (HOECHST AG) 1. Februar 1996 siehe das ganze Dokument	1-7
X	EP 0 530 908 A (DSM NV) 10. März 1993 siehe Beispiele II, III	1-7

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidieren, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendetermin des internationalen Rechercheberichts

25. November 1998

02/12/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rinkel, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

 Internationales Aktenzeichen
 PCT/EP 98/04629

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 344887	A 06-12-1989	AU	629818 B	15-10-1992
		AU	3147889 A	21-09-1989
		CS	8901726 A	18-03-1992
		DK	137989 A	22-09-1989
		FI	891310 A	22-09-1989
		JP	2131488 A	21-05-1990
		JP	2775058 B	09-07-1998
		JP	10218889 A	18-08-1998
		PT	90048 A, B	10-11-1989
		US	5017714 A	21-05-1991
		US	5120867 A	09-06-1992
		US	5314973 A	24-05-1994
DE 4434640	C 01-02-1996	BR	9504184 A	06-08-1996
		EP	0704454 A	03-04-1996
		JP	8113584 A	07-05-1996
		US	5831105 A	03-11-1998
EP 530908	A 10-03-1993	NL	9101502 A	01-04-1993
		CA	2077613 A	07-03-1993
		CN	1070650 A	07-04-1993
		CN	1128272 A	07-08-1996
		JP	5239083 A	17-09-1993
		MX	9205050 A	01-03-1993
		RU	2095364 C	10-11-1997
		US	5646083 A	08-07-1997

WO9905152 A1
METHOD FOR PRODUCING METALLOCENES
TARGOR GMBH

Inventor(s): WINTER, Andreas ; BINGEL, Carsten ; FRAAIJE, Volker ; KUEBER, Frank
Application No. EP9804629 EP, Filed 19980723, A1 Published 19990204

Abstract: The invention relates to a method for producing rac/meso metallocenes, the rac/meso metallocenes themselves, and their use in the production of polyolefins.

Int'l Class: C07F01700; C08F01000

Priority: DE 197 32 362.6 19970728

Designated States: BR CN JP KR US AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

Patents Cited:

EP0344887 (XD) [0]

DE4434640 (X) [0]

EP0530908 (X) [0]

Non-Patent Citations:

- See also references of EP 1000073A1

Patents Citing this One: No US, EP, or WO patents/search reports have cited this patent.